

DOI:10.12405/j.issn.2097-1486.2024.03.004

二硒化钛单晶透射电子显微镜样品制备及微结构研究

李俊^{1*}, 姚奕辰²

1. 中国科学院物理研究所, 北京 100190

2. 北京市第四中学, 北京 100034

摘要: 本文结合二硒化钛(1T-TiSe₂)单晶介绍一种可广泛应用于二维层状材料透射电镜样品制备的实验方法, 可将厚度合适的单晶薄片转移至金属载网或原位电/热芯片上, 具有操作简便、成功率高的特点。针对所制备的样品, 使用高分辨透射电子成像、原子分辨扫描透射成像、原位变温电子衍射和输运测量、X射线色散能谱和电子能量损失谱等技术对材料的结晶质量和微观结构特性进行了系统的表征, 结果表明材料本征性质在制备过程中得以保留。此外, 对该方法的现存不足进行了讨论, 对未来发展做出了展望, 以期对相关科研工作提供参考。

关键词: 二维材料; 透射电子显微镜; 样品制备

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 2097-1486(2024)03-0266-08

A study on transmission electron microscopy specimen preparation and the microstructure of 1T-TiSe₂ single crystal

LI Jun^{1*}, YAO Yichen²

1. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. Beijing No. 4 High School, Beijing 100034, China

Abstract: This article introduces an experimental method of preparing transmission electron microscopy (TEM) specimen of titanium diselenide (1T-TiSe₂) single crystal, which can be extended to the two-dimensional layered materials. Crystal flakes with electron-transparent thickness can thus be transferred onto either metal grids or in-situ electric/thermal chips, with the advantages of simple operation and wide adaptation. The prepared specimens were characterized by high-resolution transmission electron imaging, atomic-resolved scanning TEM, in-situ cryogenic electron diffraction and transport measurements, X-ray dispersive energy spectra, and electron energy loss spectra to systematically study the crystalline quality and microstructure features of the material. The results show that the intrinsic crystal properties are preserved during the preparation process. Additionally, the limitations and future prospects of this method are discussed, aiming to provide references for related research work.

Key words: two-dimensional materials; transmission electron microscope; specimen preparation

0 引言

当材料中电子运动在维度上受到限制时会诱导出众多新奇的量子特性, 探索二维材料中电子-电子、电子-晶格间的耦合和竞争现象是凝聚态物理研

究领域中的前沿课题^[1-3]。相比于传统三维材料体系, 维度的降低有助于量子效应的增强, 其中纷繁复杂的对称性、拓扑结构和强关联效应导致了二维体系在较大的能量和空间尺度上依然能够表现出明显的量子行为, 从而派生出了诸如超导体、拓扑绝缘

*通信作者

基金项目: 国家自然科学基金(12074408)

收稿日期: 2024-08-10; 修回日期: 2024-08-20

体、外尔半金属、量子自旋液体、自旋冰等量子材料体系的分类^[4-5]。此外,二维材料在工程技术和应用层面也有着巨大的发展潜力,其优异的电学和光电性能使其在新型半导体器件、可穿戴柔性器件、光电探测等方面的研究和开发中扮演着重要角色^[6]。另一方面,材料的宏观物性通常由其微观结构所决定,例如魔角双层石墨烯材料所展现出的超导电性对层间的转角十分苛刻,容忍度仅在魔角1.1度正负偏差0.1度的范围之内^[7];二维铁电材料中的铁电性和极化方向与原子的偏离位移直接相关,精确测量偏移量即可获取铁电极化相关信息^[8]。由此需要在二维材料研究中实现精细地控制和表征其微观结构。随着球差校正器、扫描透射电子显微成像、层叠衍射成像等透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)相关硬件和实验方法的迅速发展,以原子级的空间分辨率对晶格和电子结构进行表征已成为可能,极大促进了微观结构表征、结构-物性关联等研究领域的发展^[9-10]。

1 二维电镜样品制备方法发展简介

制备高质量的透射电镜样品是开展相关实验研究的前提,针对不同类型的材料目前已发展出了研磨溶液分散、离子减薄、聚焦离子束切片、超薄切片、双喷减薄等样品制备技术^[11],其最终目标是得到厚度约为100 nm以内的颗粒或薄膜样品。不同的制样方法适用于不同的材料范围,与材料的物理和化学特性、预表征的结构信息直接相关,例如双喷减薄抛光方法通常只适用于金属或合金材料。对于二维材料而言,同样可以通过聚焦离子束、超薄切片等方法制备,但基于其较弱的层间结合能,可以采用一些有别于常规三维材料的新型方法实现高效的样品制备,其关键是将厚度合适的二维薄膜转移至金属载网或其他原位芯片上去^[12-14]。剥离二维样品的方法包括胶带解理^[15]、化学液体剥离^[16]等,而转移的方法也可以分为干法压印^[17]和湿法转移^[18]两种。干法压印是使用聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)或聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)等高分子聚合物粘取厚度合适的二维材料后使用高精度二维材料转移系统压在载网或基底上,之后移开聚合物,样品即有一定概率吸附粘留在目标位置上,但当需要将样品转移至金属载网、原位芯片狭缝等不平整的位置时,较大概率会造成样品破损。对于湿法转移,通常需要使用碱性或酸性溶液将样品与高分子聚合物分离,该过程较为耗时

而且某些样品会与腐蚀性溶液发生化学反应,影响材料本征结构。鉴于上述常规制样方法所存在的局限性,发展新型高效的二维样品制备方法势在必行,以避免使用复杂的有机聚合物和成本高昂的样品转移设备、降低材料转移过程中外力造成的薄膜破损,从而降低样品制备技术门槛、提升制样成功率,推动透射电子显微镜在二维材料体系研究中的应用和发展。本文中,将介绍一种基于Crystalbond热熔蜡和丙酮试剂的二维透射电镜样品制备方法,制备过程简易、耗时较短而且所得到的样品可保存原始材料的结构和物性,首次实现了二维材料向原位电镜芯片上的直接转移。

2 实验仪器与设备

本文实验中所使用的透射电子显微镜为JEOL JEM-ARM200F NEOARM双球差校正电镜,配备热场发射电子枪和Gatan GIF Continuum K3能量过滤系统。所使用的聚焦离子/电子双束型号为JEOL JIB-4700F,配备牛津仪器Ultim Max 40 EDS探测器。所使用的原位透射电镜样品杆为Gatan Model 636液氮低温杆和Himmlingbird Cryo Biasing 1950 series原位低温电场杆。光学显微镜型号为Nikon ECLIPSE LV100ND。

3 基于热熔蜡的金属载网样品制备步骤

图1(a)~(j)显示了本制样方法基本操作步骤的示意图,图1(m)~(t)为关键步骤所对应的照片。其基本思路是先用胶带从块材上取下二维材料薄片并转移至载玻片的热熔蜡上,使用胶带进一步减薄热熔蜡上的样品,之后结合丙酮试剂将厚度合适的样品转移至金属载网上,待试剂挥发干燥即可得到可供TEM观测的样品。所需的工具和仪器包括:透明胶带(Scotch tape)、热熔蜡(Crystalbond™ 509, Ted Pella, 流点 flow point 为121 °C)、载玻片、镊子、滤纸、加热台、丙酮试剂、TEM金属载网、透射式光学显微镜和通风橱。具体操作步骤可归纳如下:

(1)从手套箱或真空罐等样品储存设备中取出待制备的单晶二维材料,用刀片切割下一块尺寸约为2 mm×2 mm的样品,用热熔蜡将其固定在尺寸约为2 cm×2 cm的载玻片上,确保样品表面平行于载玻片且不被热熔蜡覆盖,如图1(a)和图1(m)所示。

(2)将一节透明胶带按压于载玻片上的样品表面,让胶带与样品表面接触充分,如图1(b)所示。

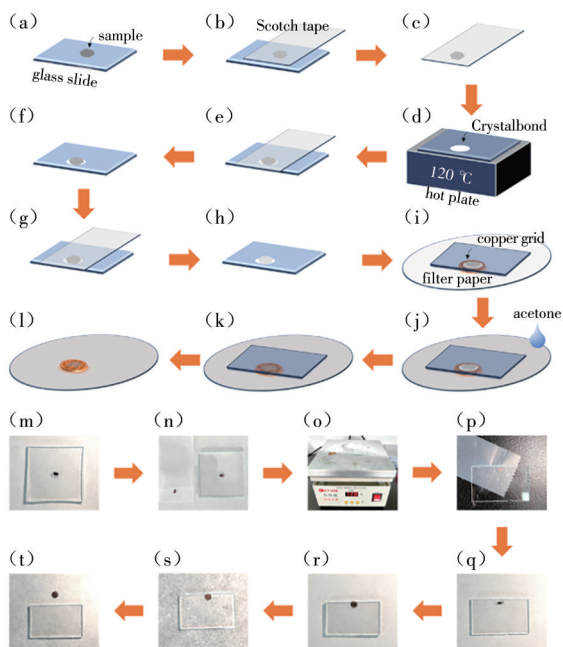


图1 二维材料TEM样品制备流程

(a)—(j)为制备过程中关键步骤的示意图;(m)——(q)为关键步骤所对应的实物照片。

Figure 1 The preparation process of TEM specimen for TiSe_2
Figures (a) — (j) are schematic diagrams of the key steps;
Figures (m) — (q) are corresponding photos.

(3)撕下透明胶带,即有部分样品残留于胶带上,将胶带放置于平整桌面,有样品的一面朝上,如图1(c)和图1(n)所示。

(4)另用石英刀准备一块尺寸约为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的载玻片,将其放置于温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热台上,在靠近载玻片某一边缘涂上热熔蜡,如图1(d)和图1(o)所示。

(5)待热熔蜡充分融化后,将载玻片从加热台上取下,在载玻片冷却前迅速将其倒扣于胶带的样品上,确保热熔蜡和胶带上的样品充分接触,如图1(e)和图1(p)所示。

(6)撕下透明胶带,即有部分样品残留于载玻片上,如图1(f)所示。

(7)将上一步骤中的载玻片放置于透射光照明的光学显微镜上,观察载玻片上被热熔蜡固定住的样品厚度,若大部分样品并不透光,则再次贴上透明胶带,反复减薄载玻片上的样品,如图1(g)所示。

(8)边减薄边观察,直至载玻片上的样品有较大面积处于可透光状态,如图1(h)和图1(q)所示。

(9)在通风橱中放置一片滤纸,滤纸中心放置一片400目或更高目数的TEM金属载网,将带有减薄样品的载玻片倒扣于金属载网上,让样品与载网直

接接触,如图1(i)和图1(r)所示。

(10)在滤纸上缓慢滴上丙酮试剂,需一直保持滤纸处于湿润状态,如图1(j)和图1(s)所示。

(11)10 min后,热熔蜡会被丙酮充分溶解,轻轻按压载玻片,让样品与金属载网充分接触,如图1(k)所示。

(12)在滤纸上的丙酮完全挥发前,轻轻移开载玻片,减薄后的样品即附着于金属载网上,通过透射式光学显微镜确认是否有透光的样品处于载网上,若有则制备成功,如图1(l)和图1(t)所示;若残留的样品过厚或过少,则重复步骤(2)至(12)。

4 金属载网样品结构及成份表征

为了验证以上方法的可行性以及样品质量,采用典型二维电荷密度波(charge density wave, CDW)材料体系 1T-TiSe_2 开展了实验^[19],所得透射电镜样品如图2(a)右上角插图所示。在400目的铜网上分布着厚度不同的 TiSe_2 薄片,尺寸通常为数百微米,可紧紧吸附在载网的孔洞上,如扫描电镜图像图2(a)所示。由于所用载网已去除所附着的碳膜,孔洞中的样品是完全悬空的,而且表面无明显杂质附着。图示中样品较薄,10 keV的电子束即可穿透样品,显示出样品下方的金属框架。进一步地,将制备好的样品装载于双倾样品杆上并插入透射电镜,135倍下观察到的 TiSe_2 薄片如图2(b)所示,可见200 keV的电子束可穿过薄膜,孔洞中的黑色条纹衬度为二维样品褶皱所对应的弯曲条纹。当放大倍数为200万倍时,通过球差校正高分辨成像(high resolution transmission electron micrograph, HRTEM)可观察晶格图像,如图2(c)所示,图像中心可清楚观察到由Se和Ti排列而成的蜂窝状结构,与 TiSe_2 沿 $[001]$ 方向所观察的投影结构相一致。由于二维材料的本征特性,样品表面不会是完全平整的,而会存在褶皱,故而图像中心的六边形结构清晰,随着晶体取向的变化,图像周围逐渐演化成线状的晶格条纹。同样地,使用扫描透射电子显微方法(scanning transmission electron microscopy, STEM)中的高角环形暗场成像(high-angle annular dark field, HAADF)技术,可清晰观察到Ti和Se原子的空间分布,如图2(d)所示。在HAADF图像中原子柱衬度大约与原子序数的1.7次方成正比,故而更重的Se原子在图像中形成明亮的六边形蜂巢结构,而较轻的Ti元素则为六边环中心的暗点,所展现出的结构特性与HRTEM图像一致。HRTEM和STEM两种方法

得到的晶格均显示清晰的晶格结构,说明制样过程中没有引入明显的非晶层,保留了材料的原始原子结构。

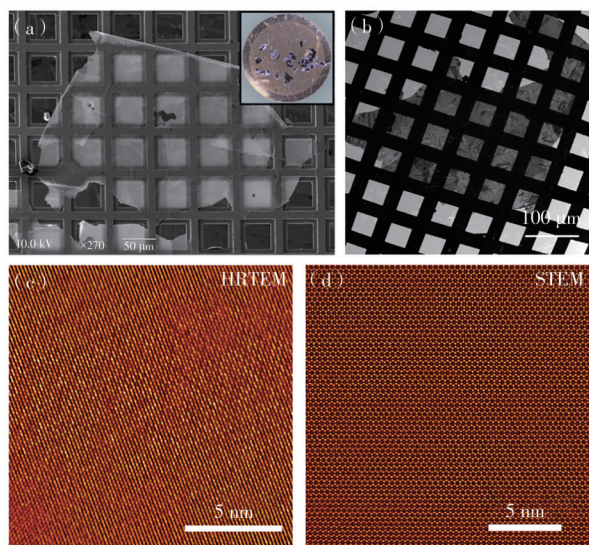


图2 (a)400目铜载网上TiSe₂薄片样品的SEM图像;(b)同一载网上薄片样品的TEM图像;(c)TiSe₂样品的高分辨晶格图像;(d)对应样品的原子分辨HAADF图像

Figure 2 (a) SEM image of TiSe₂ thin specimen on 400 mesh copper grid; (b) Corresponding low-mag TEM image; (c) High-resolution TEM image observed along [001] direction; (d) Atomic resolution STEM-HAADF image

除了原子分辨成像外,依靠电镜的能谱附件还可以对样品的成份进行分析,以此判断制样过程中是否会引入其他杂质。图3(a)一(c)显示了使用聚焦离子/电子双束系统中的X射线能量色散谱(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)所测量的二维面扫结果,其中图3(a)为二次电子扫描图像,图中的亮暗条纹是由二维薄膜样品的褶皱弯曲所引起的,EDS扫描范围约为22 μm×15 μm,覆盖整个SEM图像区域,成像所用的信号为Ti的Kα₁特征峰和Se的Lα_{1,2}特征峰,两种元素在悬空的TiSe₂薄膜样品上呈均匀分布如图3(b)和图3(c)所示。除了铜载网所产生的信号外,并无其他明显杂质元素的信号被检测到。一般而言,EDS技术对原子序数较小的元素敏感度较低,而C元素可能会因为制样过程中所用的有机物而造成杂质残留,另外O元素也有可能因为制样过程中样品被空气氧化而引入,这就需要使用对轻元素更敏感的电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)技术对其进行验证探测。图3(d)一(f)显示对TiSe₂样品的EELS测量结果,图3(d)为STEM图像,较亮的区

域相比于较暗的区域更厚,而右侧呈现为纯黑色的区域为样品外的真空,EELS信号收集范围如图中黄颜色矩形框所示。图3(e)和图3(f)分别显示了Ti和Se元素对应特征峰的强度分布,明暗衬度对应样品厚度的变化,同EDS结果一样,两种元素在样品上分布均匀。此外,图3(g)显示了电子能量损失范围为180~800 eV的谱线(红色曲线),EELS信号强度随着能量增大整体呈幂指数衰减,来源于非弹性散射电子的背底信号,C、Ti和O三种元素在此能量范围内的特征峰位置从左至右由黑色的竖线标示,依次为284、456和532 eV。在该图中,仅有Ti元素的峰清晰可见,而没有C和O的信号,说明了所制备的TEM样品并没有被有机载体(热熔蜡)或有机试剂(丙酮和酒精)所污染,在十多分钟的制样过程中也没有被环境中的氧气所造成明显氧化。

除此之外,为了验证制备样品后材料的相变特性得以保留,采用原位低温电镜技术对该体系的结构随温度变化进行了表征。TiSe₂是典型的CDW体系,电子密度空间均匀性会随着温度发生变化,通常在较低温度下呈现周期性的非均匀分布,而且伴随着周期性结构畸变和原子位移,这种结构变化可以被电子衍射所探测到。对于TiSe₂而言,温度降至200 K附近时会产生CDW相,从而引起2×2×2型的晶格超结构。图3(h)和图3(i)显示了两张变温过程中的典型选取电子衍射(selected-area electron diffraction, SAED)图像,对应温度分别为240 K和94 K,由于材料的解理面为a-b平面,所得SAED图像对应[001]带轴。图中较亮区域为零阶劳厄带,而外圈的亮斑点对应一阶劳厄带,对比两图可发现,低温时(200 K以下)在零阶和一阶劳厄带之间会出现一圈新的衍射斑点,由图3(i)中的半透明白色圆环所标示,此特性即对应着CDW相的形成。由此可见,我们所采用的制样方法不会对材料的相变特性造成破坏,相较于聚焦离子束切片等高能离子束轰击的制样方法在保护样品物性方面具有明显优势。

5 原位芯片样品制备步骤及样品物性表征

在透射电镜内使用原位芯片可实现不同外界条件(例如气/液环境、加热/冷冻、应力、电/磁场等)对材料微观结构的调控,研究对象主要为三维块体材料、能源纳米材料等^[20-21],对于二维材料则鲜有报道,制样方法主要为聚焦离子束刻蚀和溶剂超声分散等^[22]。据知,目前尚无将TiSe₂材料转移至原位芯片上开展研究的报道,而对于其他二维材料体系,

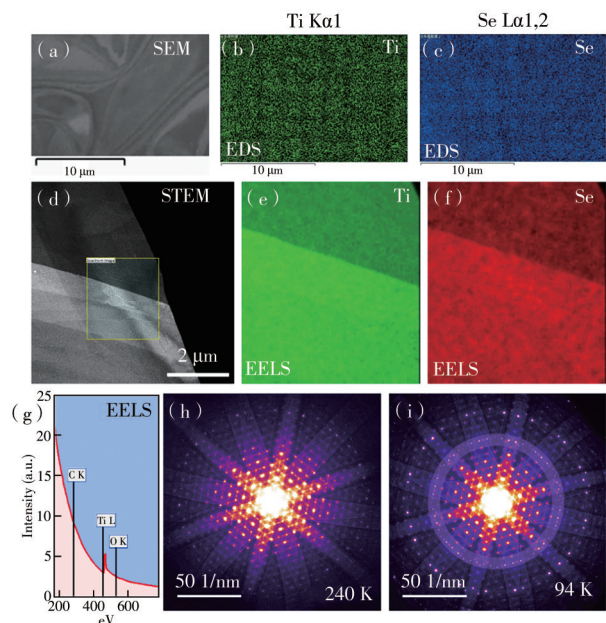


图3 TiSe₂样品的元素分析及变温结构测量

(a)–(c)依次对应样品的SEM图像以及Ti和Se元素的EDS面扫分布图;(d)–(f)依次对应样品的STEM图像以及Ti和Se元素的EELS面扫分布图,EELS采集区域由(d)中黄色方框标示;(g)显示180~800 eV能量范围内的EELS谱线,C、Ti和O元素的特征峰位由黑色竖线标示;(h)和(i)分别对应240 K和94 K温度下的选区电子衍射图像,低温下出现的CDW衍射斑点由半透明白色圆环标示。

Figure 3 Elemental analysis and temperature-dependent structure measurements of the TiSe₂ specimen

(a)–(c) SEM image and corresponding EDS mapping of Ti and Se elements; (d)–(f) STEM image and corresponding EELS mapping of Ti and Se elements, with the EELS collection area indicated by the yellow box in (d); (g) EELS spectral in the energy range of 180–800 eV, with characteristic peaks of C, Ti, and O elements marked by black vertical lines; (h) and (i) correspond to selected area electron diffraction images at temperatures of 240 K and 94 K, with CDW diffraction spots appearing at low temperatures marked by semi-transparent white circle in (i).

有研究者通过复杂的化学刻蚀技术进行原位透射电镜样品制备,缺乏直接高效的制样方法。在此背景下,本文所介绍的制样方法不仅可以用于普通金属载网样品制备,同样也可以用于原位硅基芯片样品的制备,即将厚度合适的二维材料转移至芯片的镂空狭缝处,并与芯片上的金属电极紧密贴合。该方法可避免干法压印制样过程中高分子聚合物与狭缝上的材料分离时所造成的样品破裂。具体操作步骤与前文略有差异,概述如下:

(1–8)与制备金属载网样品的步骤(1–8)一致。

(9)将步骤(8)中的载玻片置于反射式光学显微镜下,并将丙酮试剂滴在热熔蜡上将其溶化。

(10)待石蜡完全溶化后薄片样品会漂浮与丙酮溶剂中,挑选一片厚度合适的薄片,用镜头纸边角将其吸附起来。

(11)移开载玻片,将原位电学芯片置于反射式光学显微镜下,有电极的一面朝上,将丙酮滴在上表面上,并一致保持其湿润。

(12)将镜头纸上的薄片浸润于芯片上表面的丙酮中,使薄片与芯片贴合,薄片随即吸附于芯片表面,移开镜头纸。

(13)滴丙酮保持芯片上表面湿润,用一根直径约为20 μm的金属丝拨动薄片,调整其位置至芯片狭缝处,并使样品与金属电极能够充分接触。

(14)待丙酮晾干,即制样完成。

图4(a)显示了使用以上方法所制备的TiSe₂原位芯片样品,图像采集于反射式光学显微镜,芯片尺寸约为4.0 mm×3.0 mm×0.3 mm,黄颜色部分为Au电极,棕色部分为Si/SiO₂衬底,蓝色方框标注了TiSe₂薄片所处位置,放大图像显示于图4(b)中,对应的SEM图像显示于图4(c)中。可见薄片样品紧密贴合在电极上,在电子束下透明,而且覆盖了宽度为5 μm的狭缝,该区域可用于透射电镜观测。使用EDS技术,对样品及周围芯片结构的元素成份进行了分析,如图4(d)–(g)所示,Ti和Se在样品上均匀分布,电极部分主要成份为Au,衬底部分主要包含Si元素。图4(h)显示了对应样品的TEM明场图像,在狭缝中样品厚度均一而且可穿透200 keV的电子束,所呈现的亮暗条纹由样品局域弯曲褶皱引起。进一步地,为了验证制样后材料输运性质未受影响,在电镜中运用四线法原位测量了样品电阻随温度的变化曲线,如图4(i)所示,呈现出典型的TiSe₂电荷密度波相变输运特性^[19],在160 K附近出现电阻极大值。对应的二阶微分曲线显示于图4(j)中,在CDW相变温度200 K处出现明显的峰,与文献报道一致^[23],说明材料输运和相变特性在制样过程中未受影响。

结合上述的微观结构表征、元素成份分析、输运性质测量结果可见,TiSe₂材料的本征性质在制样过程中得以保留。但值得注意的是,在处理黑磷、FeSe、钠离子层状氧化物等对外界环境尤为敏感的材料体系时则需尤为小心。本文所述制样流程中为了使热熔蜡迅速融化并粘接样品,在空气中使用了120 °C的加热台对二者进行处理,该过程可能对材

料本征性质造成负面影响,从而阻碍获取可信的实验结果。为了避免相关问题,可考虑使用熔点更低的热熔蜡(例如 Crystalbond™ 555 和 555HMP 对应的熔点分别为 54 °C 和 66 °C)和对应溶剂(Crystalbond™ 555 和 555HMP 溶剂为热水)作为替换,并在手套箱内将样品隔绝空气进行制样操作。总而言

之,在制样前需对二维材料的基本化学和物理特性有充分认知(可查看 MSDS 数据库),据此选取合理的热熔蜡型号、对应溶剂和制样环境,并在采集电镜数据时小心比对、综合研判。若该制样方法依然对材料性质造成明显改变,则需结合特性考虑使用其他制样方法。

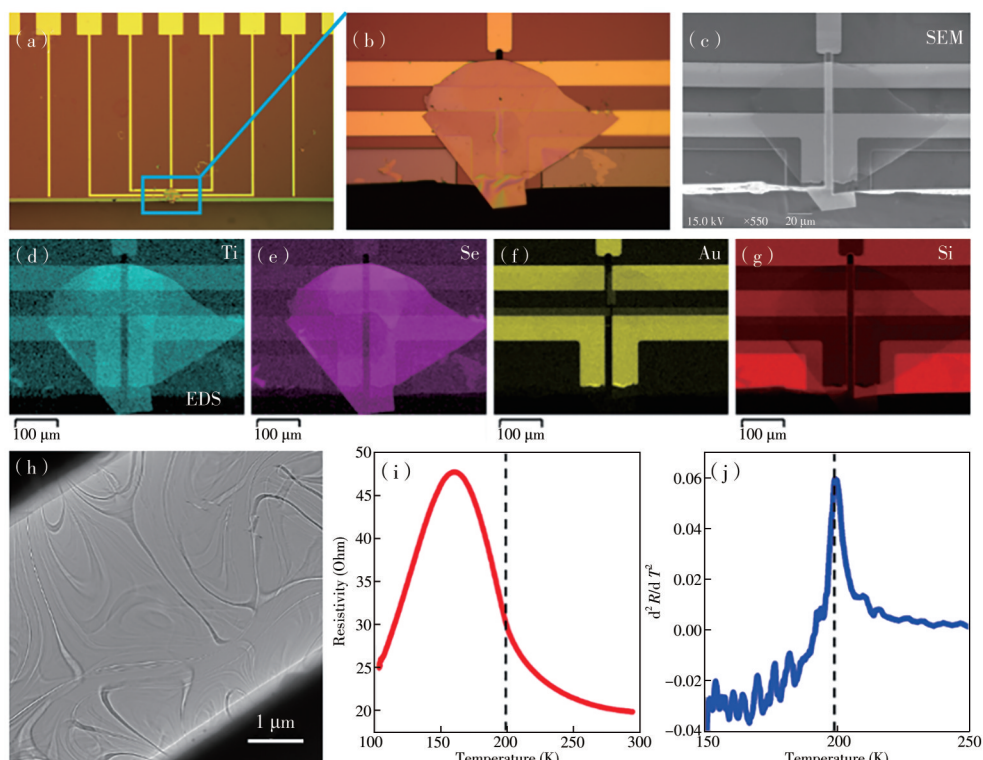


图4 (a)为在原位低温电学芯片上所制备的 TiSe_2 透射电镜样品光学显微镜照片;(b)为样品处的光学显微镜放大图像;(c)为样品处的 SEM 图像;(d)–(g)依次对应 Ti、Se、Au 和 Si 元素的 EDS 面扫分布图,Au 元素来源于金属电极,Si 元素来源于芯片衬底;(h)为芯片上样品的 TEM 明场图像;(i)为原位测量的电阻-温度输运曲线;(j)为(i)中输运数据的二阶微分曲线,200 K 处的极大值对应材料 CDW 相变

Figure 4 (a) Optical microscope image of the TiSe_2 specimen prepared on an in-situ cryo-biasing chip; (b) enlarged image of (a) at the sample location; (c) SEM image; (d)–(g) EDS mapping of Ti, Se, Au, and Si elements, with Au coming from the metal electrodes and Si coming from the chip substrate; (h) TEM bright field image; (i) *in-situ* resistivity-temperature measurement; (j) second-order deviation of the curve in (i), the peak at 200 K corresponds to the CDW phase transition

6 总结与展望

综上所述,具有丰富物理性质的二维材料在透射电子显微镜样品制备方面也具有其独特性,较弱的层间耦合使得可以通过机械剥离的方法快速得到厚度合适的薄片,而后续如何将其转移至各类型 TEM 载网或芯片上而且不影响材料的物理化学性能则是值得探索的方向。本文中发展了一种基于热熔蜡和丙酮试剂的制样方法,可实现高效的大面积样品转移,结合原子结构成像、元素成份分析、变温电子衍射、原位输运测量等实验方法验证了所制备

电镜样品具有较好质量,完整保留了材料的原始结构和物性。本方法也存在着一定局限性,例如仅能制备平行于解理层的样品,对于六方 BN 等透明材料难以判断厚度,难以制作单层或少层二维材料样品等,在未来也需要进一步地精进和完善,以拓展其易用性和适用范围。

参考文献:

- [1] KEIMER B, MOORE J E. The physics of quantum materials [J]. *Nature Phys*, 2017, 13: 1045-1055. DOI: 10.1038/NPHYS4302.
- [2] BASOV D N, AVERITT R D, HSIEH D. Towards

- properties on demand in quantum materials[J]. *Nature Mater*, 2017, 16:1077-1088. DOI:10.1038/NMAT5017.
- [3] ORENSTEIN J. Ultrafast spectroscopy of quantum materials[J]. *Phys Today*, 2012, 65(9):44-50. DOI: 10.1063/PT.3.1717.
- [4] CHANG J, BLACKBURN E, HOLMES A T, *et al.* Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ [J]. *Nature Phys*, 2012, 8:871-876. DOI:10.1038/NPHYS2456.
- [5] ZHU X, CAO Y, ZHANG J, *et al.* Classification of charge density waves based on their nature [J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2015, 112(8):2367-2371. DOI: 10.1073/pnas.1424791112.
- [6] ZHANG G, LONG G, LIN S, *et al.* Two-dimensional materials: from fundamental to applications [J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2022, 37(3): 368-374. DOI:10.16418/j.issn.1000-3045.20211208010.
- [7] CAO Y, FATEMI V, FANG S, *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556: 43-50. DOI: 10.1038/nature26160.
- [8] CHEN P, ZHONG X, ZORN J A, *et al.* Atomic imaging of mechanically induced topological transition of ferroelectric vortices [J]. *Nature Communications*, 2020, 11:1840. DOI:10.1038/s41467-020-15616-y.
- [9] CHEN Z, JIANG Y, SHAO Y-T, *et al.* Electron ptychography achieves atomic-resolution limits set by lattice vibrations[J]. *Science*, 2021, 372: 826-831. DOI: 10.1126/science.abg2533.
- [10] GAO W, ADDIEGO C, WANG H, *et al.* Real-space charge-density imaging with sub-ångström resolution by four-dimensional electron microscopy[J]. *Nature*, 2019, 575: 480-484. DOI: 10.1038/s41586-019-1649-6.
- [11] LU Z, WEI H, CHEN X, *et al.* Review of preparation methods and techniques of TEM samples[J]. *Science Technology and Engineering*, 2023, 23(19): 8039-8049. DOI: 10.12404/j.issn.1671-1815.2023.23.19.08039.
- [12] CHO Y, YANG J-M, LAM D V, *et al.* Transmission electron microscopy specimen preparation for layer-area graphene by a direct transfer method[J]. *Applied Microscopy*, 2014, 44(4): 133-137. DOI: 10.9729/AM.2014.44.4.133.
- [13] KÖSTER J, LIANG B, STORM A, *et al.* Polymer-assisted TEM specimen preparation method for oxidation-sensitive 2D materials[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32: 075704. DOI:10.1088/1361-6528/abc49e.
- [14] LYU F, TANG B, LI X, *et al.* A non-destructive and efficient transfer method for preparing 2D materials samples for transmission electron microscopy study[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33: 345702. DOI: 10.1088/1361-6528/ac6f0f.
- [15] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
- [16] WANG Y, ZHENG Y, XU X, *et al.* Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: toward the recyclable use of copper catalyst[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12):9927-9933. DOI:10.1021/nn203700w.
- [17] GOMEZ A C, BUSCEMA M, MOLENAAR R, *et al.* Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping[J]. *2D Mater*, 2014, 1:011002. DOI:10.1088/2053-1583/1/1/011002.
- [18] JIAO L, FAN B, XIAN X, *et al.* Creation of nanostructures with poly(methyl methacrylate)-mediated nano-transfer printing[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(38): 12612-12613. DOI:10.1021/ja805070b.
- [19] DI SALVO F J, MONCTON D E, WASZCZAK J V. Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe_2 [J]. *Phys Rev B*, 1976, 14(10): 4321-4328. DOI:10.1103/PhysRevB.14.4321.
- [20] VINOGRAD I, SOULIOU S M, HAGHIGHIRAD A-A, *et al.* Using strain to uncover the interplay between two- and three-dimensional charge density waves in high-temperature superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 3277. DOI: 10.1038/s41467-024-47540-w.
- [21] UNOCIC R R, SUN X-G, SACCI R L, *et al.* Direct Visualization of Solid Electrolyte Interphase Formation in Lithium-Ion Batteries with In Situ Electrochemical Transmission Electron Microscopy[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2014, 20(4):1029-1037. DOI:10.1017/S1431927614012744.
- [22] HOU C, WANG K, ZHANG W, *et al.* In situ device-level TEM characterization based on ultra-flexible multilayer MoS_2 micro-cantilever [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(28):2301439. DOI:10.1002/adma.202301439.
- [23] WATSON M D, BEALES A M, KING P D C. On the origin of the anomalous peak in the resistivity of TiSe_2 [J]. *Phys Rev B*, 2019, 99: 195142. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.195142.



李俊,男,博士,中国科学院物理研究所副研究员,中国科学院青年创新促进会会员。2015—2016年在沙特阿卜杜拉国王科技大学从事博士后研究工作,2016—2019年间在美国布鲁克海文国家实验室担任研究助理,2019年3月归国在中科院物理所工作至今。主要研究领域包括运用超快电子显微学在飞秒和皮秒时间尺度上探索强关联材料体系中的超快结构动力学行为以及新奇隐含量子态,以及运用透射电子显微镜研究功能材料中结构与新颖物性间的关联。在 *Phys. Rev. Lett.*, *Nature Comm.*, *Adv. Mater.* 等学术杂志上发表论文60余篇。主持基金委面上项目一项,中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队成员,作为项目骨干参与重大科技基础设施—综合极端条件实验装置的建设任务。Email: junli@iphy.ac.cn

(责任编辑:彭 鹏)